

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-149965

(43)Date of publication of application : 22.05.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/18

(21)Application number : 02-273356

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
KASHIMAKITA KYODO HATSUDEN
KK

(22)Date of filing : 15.10.1990

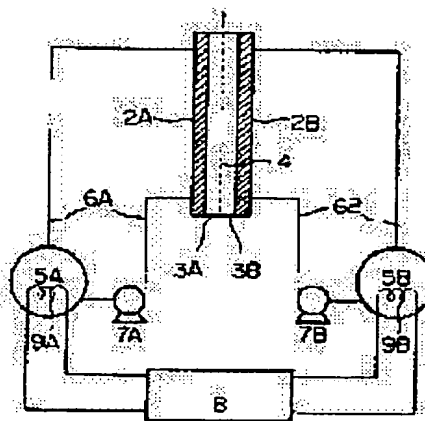
(72)Inventor : KANEKO HIROKO
NEGISHI AKIRA
NOZAKI TAKESHI
SATO KANJI
NAKAHARA ICHIRO

(54) MANUFACTURE OF VANADIUM ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a vanadium electrolyte by using ammonium metavanadate or vanadium pentoxide, and dissolving them in the presence of an inorganic acid by reducing operation.

CONSTITUTION: In a redox secondary battery, an electrolyte is supplied to a unit battery main body 1 from a catholyte and an anolyte tanks 5A, 5B in which an electrolyte is stored to carry out charging and discharging. Using ammonium metavanadate or vanadium pentoxide as a starting material, a vanadium-based electrolyte is prepared by reducing operation of reduced seed of vanadium (trivalent or bivalent vanadium) produced by reduction of the starting material using a reducing agent or by electrolytic reduction under the presence of an inorganic acid and dissolving them. After vanadium is further oxidized from tetravalent to pentavalent in an anode by electrolysis of the vanadium electrolyte, the pentavalent vanadium is adjusted to be tetravalent by a reducing agent and in a cathode the vanadium is adjusted to be trivalent and in this way an electrolyte which can carry out charging and discharging is prepared.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-149965

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 M 8/18

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑮ 発明の名称 バナジウム系電解液の製造方法

⑯ 特 願 平2-273356

⑰ 出 願 平2(1990)10月15日

⑱ 発 明 者 金 子 浩 子 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

⑲ 発 明 者 根 岸 明 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 復代理人 弁理士 曾我 道照 外1名

㉒ 出 願 人 鹿島北共同発電株式会社 茨城県鹿島郡神栖町東和田16番地

㉓ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

バナジウム系電解液の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液の製造方法において、メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを出発原料として用い、これを無機酸の存在下に還元操作に付すことにより溶解させることを特徴とするバナジウム系電解液の製造方法。

2. 還元操作が還元剤を用いて行われる第1項記載の電解液の製造方法。

3. 還元剤が亜硫酸、塩酸ヒドラジン、過酸化水素または水素である第2項記載の電解液の製造方法。

4. 還元操作が電解還元により行われる第1項記載の電解液の製造方法。

5. メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを電解還元によりバナジウム3価または2価の状態まで還元した後、新たにメタバナジ

ン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを添加し還元せしめて、バナジウム4価の状態に調整する第4項記載の電解液の製造方法。

6. 第1項記載の電解液を電解することにより、正極ではバナジウム5価に酸化した後還元剤でバナジウム4価に調整し、負極ではバナジウム3価に調整することからなる充放電可能な電解液の製造方法。

7. バナジウムを放電対で4価と3価に、充電対で5価と2価に調整する第6項記載の電解液の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はレドックス電池の電解液、殊にバナジウム系電解液の製造方法に関するものである。

(発明の背景)

近年、酸性雨、フロン層のオゾン層破壊、大気中の炭酸ガスの増加による温室化現象など地球環境問題が人類全体の問題としてクローズアップされてきている。このような状況下、無尽蔵で地球環

境に優しいクリーンな太陽エネルギーを積極的に利用しようという動きが盛んである。例えば太陽電池、太陽熱を利用した発電や熱回収、風力発電、波力発電（波のエネルギー、海水の温度差を利用した発電）などがそれである。

中でも、技術革新の著しい太陽電池が効率面の向上と価格面の大幅引き下げにより電力用として本格的な実用期を迎えそうな気配にある。太陽電池の現状は道路標識、通信中継基地の電源など比較的小規模な利用に止どまっているが、太陽エネルギー都市構想、砂漠や海洋に太陽電池を並べる構想などの実現にともない急速に発展することが期待されている。しかし、これらの太陽エネルギーを使ういずれの発電方法も発電量が天候に左右され、安定した信頼性の高い電力を生産することは不可能であり、信頼性が高くしかも効率の良い電池との併用が不可欠であり、その出現がまたれている。

また、電力は各種のエネルギーへの変換が容易で制御し易く、消費時の環境汚染がないので、エ

ネルギー消費に占める割合が年毎に増加している。電力供給の特異な点は、生産と消費とが同時に行われ貯蔵ができないことであり、そのため効率の高い原子力発電や新設火力発電をなるべく最高効率の定格で運転し、昼間の大きな電力需要の増加を電力消費の変動に応じて発電を行うのに適している小型の火力発電や水力発電などでまかなっており、夜間には余剰電力が発生しているのが現状である。この夜間の余剰電力を貯蔵し昼間に効率的に使用可能にする技術の開発が電力業界の悲願でもある。

以上のような実情から、環境汚染が無くしかも汎用性の高いエネルギーである電力を貯蔵する方法として各種の二次電池が研究され、なかでも常温、常圧で操作が可能な大容量の据置型電池であるレドックス電池が注目されている。

レドックス電池は液状の正、負極の電池活物質を液透過型の電解槽に流通せしめ、酸化還元反応を利用して充放電を行うものであり、従来の二次電池に比較して寿命が長い、自己放電が少ない。

信頼性および安全性が高いなどの利点を有しており、近年その実用化が注目されている。

（従来の技術）

現在、実用化段階にあると見られているクロム2価、3価対鉄2価、3価系をレドックス系とするレドックス電池は、電解槽の隔膜を通しての鉄クロムとの相互混合および溶解度の制約により濃厚溶液とすることができない。また、出力電圧が単位セル当たり0.9～1ボルト程度とエネルギー密度が低い。更に正負極液の充電状態が負極からの水素発生により不均衡になると、充電時に正極からの塩素発生のおそれがある。

以上の欠点を改善するためクロム、塩素系のレドックス対を用いるものが提案されているが（特開昭61-24172号公報）、この電池においてもクロム2価および3価イオンのレドックス電位が水素発生電位に近いため、水素ガス発生による効率低下の原因となっている問題は解決されず、また塩素を活物質として使うため、大量塩素の貯蔵法に問題がある。

また、正、負極の電極反応を向上し得る活物質として、鉄、銅、スズ、ニッケル、ハロゲン酸性溶液を使用する提案もなされているが（特開昭60-207258公報）、いずれの組み合わせも単電池当たりの起電力が小さかったり、電極に金属が析出する複雑な電極反応であったり、必ずしも満足できるものではない。

一方、硫酸溶液に溶解したバナジウムの4価、5価と3価、2価のイオン対を正、負極液としたレドックス電池が提案されている【特開昭62-188473号公報、米国特許第4,786,567号明細書、Journal of Power Sources 15 (1985) 179-190および18 (1985) 85-95】。この電池は、出力電圧が1.4V～1.5Vと高く、高効率でエネルギー密度も高いという特徴があるが、バナジウムの高濃度溶液を得るには、高価な硫酸バナジルを使用しなければならず、実用性に乏しいとされてきた。

更に、バナジウム原料としては五酸化バナジウムやメタバナジン酸アンモニウムが價格的には有

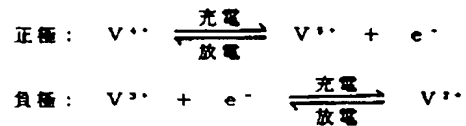
利であるが、前者は硫酸溶液に対する溶解性が非常に悪く、後者も溶解性に問題があり電解液に必要な濃度に調整し難く、高価な硫酸バナジルの使用を余儀なくされてきた。

レドックス電池はイオン交換膜からなる隔膜とその両側に設けられたカーボクロス電極（正極および負極）と、更にその外側に設けられたエンドプレートからなり正極液および負極液はそれぞれ正極タンクおよび負極タンクから正極と負極に送られる。

初充電において、正極ではバナジウム4価は5価に酸化され、負極ではバナジウム4価は3価に還元される。更に充電を続けると、負極ではバナジウム3価は2価まで還元されるが、正極では過充電および酸素発生を起こすに至る。従って、これを避けるためには、正極液が完全充電状態になったときにその電解液を4価のバナジウム液と交換する必要がある。この状態で、電池を充電状態にすると正極側ではバナジウムの4価から5価への酸化が行われ、他方負極側ではバナジウムの3

価から2価への還元が行われる。放電状態では逆の反応が起こることになる。

従って、充電、放電反応は次のように表される。



（発明が解決しようとする課題）

本発明は安価なメタバナジン酸アンモニウムや五酸化バナジウムを用いて、還元剤または電解還元により溶解し易い4価のバナジウムの形態にせしめ、高効率でエネルギー密度の高いバナジウム系レドックス電池用電解液の製造方法を提供しようとするものである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液の製造方法において、メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを出発原料として用い、これを無硫酸の存在下に、還元剤または電解還元によって生成したバナ

ジウムの還元種（バナジウム3価、2価）を用いた還元操作に付すことにより溶解させることを特徴とするバナジウム系電解液の製造方法である。

さらに、本発明は、該バナジウム系電解液を電解することにより、正極ではバナジウム4価を5価に酸化した後、還元剤でバナジウム5価を4価に調整し、負極ではバナジウム3価に調整することからなる充放電可能な電解液の製造方法も含むものである。

（発明の具体的説明）

本発明において出発原料として用いられるバナジウム化合物は、メタバナジン酸アンモニウムおよび五酸化バナジウムである。

メタバナジン酸アンモニウムとしては、いかなるものでも使用し得るが、高硫黄重油燃料をボイラーで燃焼した際に発生する燃焼煤から回収されるメタバナジン酸アンモニウム（例えば、特開昭60-19068号、同60-48930号、同61-171582号、同61-171583号、同61-298489号公報、火力原子力発電技術協会関東支部第16回新技術発表概要8-9頁

照）を使用するのが、安価で経済的である。

回収メタバナジン酸アンモニウムは、 NH_4VO_3 、99.1%； Na 0.01%以下； Fe 0.01%以下； Mg 0.05%以下； Ca 0.01%以下； Al 0.01%以下； Si 0.2%の組成を有している。

メタバナジン酸アンモニウムを希硫酸水溶液にいれると、徐々に溶解し溶液は VO_4^{3-} の黄色を呈するが、室温では2モルの希硫酸に0.27モルしか溶解しない。一方、五酸化バナジウムも硫酸に対する溶解性は低く、2モル硫酸水溶液への溶解度は高々0.1モル/lである。従ってこのままでは、電解液として必要な1モル濃度以上のバナジウム溶液を得ることができないので、本発明では、バナジウム化合物を還元操作に付すことにより、高濃度バナジウム溶液が調整される。

本発明による還元操作は、還元剤または電解還元により行われる。

還元剤としては、亜硫酸、塩酸ヒドラジン、水素ガス、過酸化水素などを挙げることができる。

これらは2種以上を併用することもできる。なかでも好ましいものは、亜硫酸である。特に、経済的見地からいえば、亜硫酸は発電所のウエルマンロード法 煙脱硫装置から られる亜硫酸ガスを水と接触させて容易に得ることができるので、特に好ましい。また、亜硫酸は、バナジウム化合物の還元時に酸化されて硫酸となるので、該還元の際に必要な無機酸としても機能するため、無機酸を別途存在させる必要が無くなる利点もある。

これらの還元剤によるバナジウム化合物の還元反応は、無機酸の存在下に行われる。無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、過塩素酸などを使用することができる。

なお、還元反応系に硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩が共存しても何等影響されるものではない。

本発明によるもう一つの還元操作は電解還元である。この電解還元は、特に夜間の余剰電力を使用して行うのが最も効果的である。

この方法は、負極で起こる還元反応を利用し、

り、正極ではバナジウム5価に酸化した後亜硫酸のごとき還元剤でバナジウム4価に調整され、負極ではバナジウム3価に調整される。

このようにして調整された電解液は放電対であり、充電対にするためにバナジウム4価は電池の正極に、また3価は負極に送りこまれ定電流電解される。正極ではバナジウム4価は酸化され5価となり、負極では還元され2価となり充電対となる。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。
実施例1

6%濃度の亜硫酸20mlにメタバナジン酸アンモニウムを加え、25℃の恒温槽内で攪とうし飽和濃度近くなってきたところで濃硫酸を添加し硫酸濃度2、3、4および5モル/lになるように調整した。さらにメタバナジン酸アンモニウムを飽和されるまで加えた。また、五酸化バナジウムについても同様に行った。 られた電解液中のバナジウム化合物の溶解量を次表に示す。

バナジウム5価を3価または2価に還元し、この還元状態のバナジウムによりバナジウム5価を還元溶解するものである。電解は通常定電流で行われ、その終点はバナジウム5価(黄色)4価(色)3価(緑色)2価(青紫)と色が変わるので目視で判断が可能である。負極ではバナジウムは5価から4価に還元され、正極では水の電解が起こり酸素が発生する。電解を継続することにより負極では還元反応が進み、バナジウムは4価から3価、さらに2価に還元される。このようにして得られた還元状態のバナジウム溶液にメタバナジン酸アンモニウムを徐々に添加すると還元されて溶解する。その終点は液の色が青色になることで判断できる。

以上のような還元操作により、実質的に4価の状態のバナジウムを高濃度で含有する電解液が得られる。

このようにして得られた電解液は、次のようにして充放電可能な電解液にすることができる。

実質的に4価のバナジウム含有溶液を電解によ

	硫酸濃度 mol/l			
	2	3	4	5
NH ₄ VO ₃ 溶解量 g/l	155	157	164	185
溶解量 V mol/l	1.32	1.34	1.41	1.58
V ₂ O ₅ 溶解量 g/l	—	120	122	129
溶解量 V mol/l	—	1.32	1.34	1.42

実施例2

2モルの硫酸溶液に塩酸ヒドラジンを0.1モル添加した溶液と、同じく過酸化水素を0.44モル添加した溶液を用い、メタバナジン酸アンモニウムをそれぞれ添加した以外は実施例1と同様にして電解液を得た。電解液中のメタバナジン酸アンモニウムの溶解量を下表に示す。

		硫酸濃度 mol/l			
		2	3	4	5
1	溶解量 g/l	73	121	177	180
	溶解量 mol/l	0.62	1.03	1.51	1.54
2	溶解量 g/l	—	65	70	120
	溶解量 mol/l	—	0.55	0.60	1.03

1: 塩酸ヒドラジン添加 2: 過酸化水素添加

実施例3

2モル硫酸溶液100mlを50mlずつ2に分し、それぞれにメタバナジン酸アンモニウムを添加し溶解した上澄液を小型レドックス電池の正極および負極に5ml/分で通液し、0.4Aの定電流電解を行いバナジウム4価の液を作った。このとき正極では酸素が発生した。電池の電極には炭素布(東洋紡績社製、BW-309)を使用し、その見掛け表面積を10cm²とした。電解中、極液は再循環したが負極側の液は還元され、色は5価の黄色から4価の青色に変化し、メタバナジン酸アンモニウムが完全に溶解した。4価のバナジウム液となった負極液をさらに2分し正極液と負極液として定電流電解を行い、3価のバナジウムの負極液を得た。電解の終点は色の変化が明瞭な正極液の色が4価の青色から5価の黄色への変化を目視で判断した。この結果、3価と5価の液が25mlずつ等量が得られた。

このようにして生成した3価の負極液にメタバナジン酸アンモニウムを徐々に添加しバナジウム

濃度が1モルの4価の電解液を生成した。負極液を定電解により2価まで還元した場合でも同様にメタバナジン酸アンモニウムを還元し4価の電解液の生成が可能であった。

実施例4

実施例1で調製したバナジウム電解液(メタバナジン酸アンモニウムの2モル硫酸溶液)を電解槽にいれ、電解操作を行い正極側はバナジウム4価を5価に酸化し、負極側はバナジウム4価を3価に還元した。次に正極のバナジウム5価を亜硫酸で還元してバナジウム4価の充放電可能な状態の電解液に調整した。

得られた電解液の電池特性を調べるために、2M硫酸の1Mバナジウム水溶液10mlに調整し、これを正、負極電解液として使用し、電極には見掛け表面積10cm²の炭素布(東洋紡績社BW-309)を使用した第1図に示す電池で充放電を行った。電解液流量は3.8ml/分とし、電流値は±0.4A、温度は40℃とした。

この充放電反応の結果を第2図に示す。図から

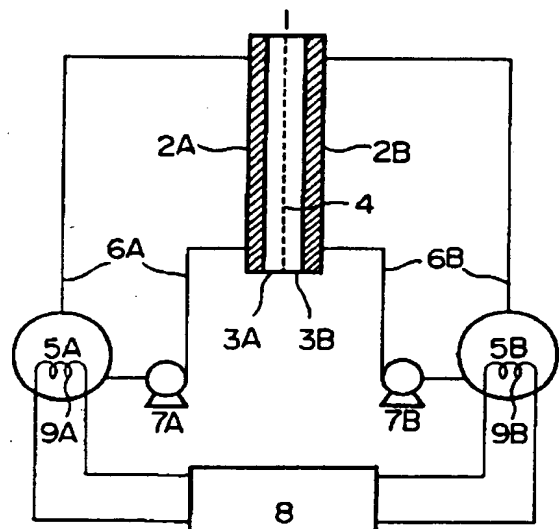
明らかなように、良好な充放電特性が得られ、クーロン効率97.7%、電圧効率89.4%、総合エネルギー効率87.3%と従来の電解液に何等遜色ない結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

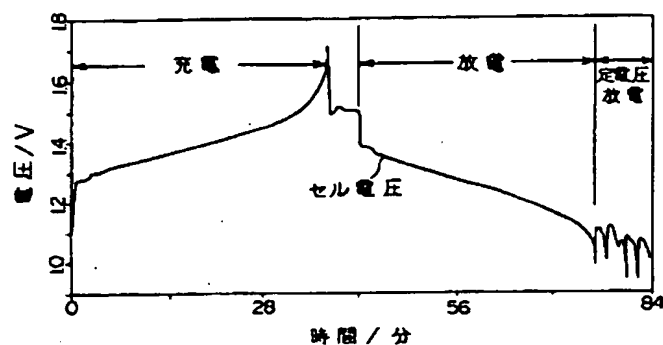
第1図は、本発明電解液を用いて電池反応を行わせたレドックス二次電池の一例を示す概念図である。1は単電池本体：2A、2Bは正、負極エンドプレート：3A、3Bは正、負極カーボンクロス：4は電極液の混合を防ぐ隔膜：5A、5Bは電極液を貯蔵する正、負極液タンク：6A、6Bは正、負極ライン：7A、7Bは電極液を循環するポンプ：8は電極液の電解質の析出を防ぐための電解液ヒートポンプ、9A、9Bは無交換用チューブを示す。

第2図は、本発明電解液を使用した小型バナジウムレドックス電池の充放電曲線を示す。

第1図



第2図



第1頁の続き

⑦発明者	野崎 健	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	工業技術院電子技術総合研究所内
⑧発明者	佐藤 完二	茨城県鹿島郡神栖町東和田16番地	鹿島北共同発電株式会社内
⑨発明者	中原 一郎	茨城県鹿島郡神栖町東和田16番地	鹿島北共同発電株式会社内